

PREDIKSI KANDUNGAN KATEKIN GAMBIR (*Uncaria gambir* Roxb.) DENGAN SPEKTROSKOPI NIR

PREDICTION OF CATECHIN CONTENT IN GAMBIER (*Uncaria gambir* Roxb.) USING NIR SPECTROSCOPY

Andasuryani¹⁾, Yohanes Aris Purwanto^{2)*}, I Wayan Budiastara²⁾, Khaswar Syamsu³⁾

¹⁾Jurusan Teknik Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, Universitas Andalas
Kampus Limau Manis Padang, 25163, Sumatera Barat, Indonesia

²⁾Departemen Teknik Mesin dan Biosistem, Fakultas Teknologi Pertanian,
Institut Pertanian Bogor, Kampus IPB Darmaga, Indonesia
E-mail: arisnurwanto@gmail.com

³⁾Departemen Teknologi Industri Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian,
Institut Pertanian Bogor

ABSTRACT

*Quality of gambier (*Uncaria gambir* Roxb.) is mainly determined by its catechin content. In traditional market, catechin content of gambier is predicted by a treatment followed by experts' judgments that belong to subjective method. The quantitative method is carried out by using chemical method. This method is destructive, high cost and time consuming, so it is not suitable for real time measurement of catechin content of gambier. The objective of this study was to develop calibration model to predict catechin content of raw gambier in form of powder and solid using near infrared (NIR) spectroscopy. Models were developed by partial least square (PLS) method and pretreatment normalization between 0 and 1 (n01) and first derivative Savitzky-Golay 9 points (dg1). Determination of the optimum number of PLS factors was conducted based on value of consistency and predicted residual error sum square of validation set (V-Set PRESS). Evaluation of both models demonstrated that the models could predict catechin content of raw gambier powder and solid. The models had high value of correlation coefficient ($r > 0.90$), low values of standard error of calibration set (SEC) and standard error of validation set (SEP), as well as slight difference between SEC and SEP. This study shows that catechin content of raw gambier powder and solid can be determined by NIR spectroscopy accurately and precisely.*

Keywords: gambier, catechin, PLS, NIR spectroscopy

ABSTRAK

Kandungan katekin merupakan penentu utama dari mutu gambir (*Uncaria gambir* Roxb.). Pada perdagangan gambir secara tradisional, penentuan kandungan katekin dilakukan berdasarkan pengalaman dari petugas pemeriksa sehingga metode ini bersifat subjektif. Metode kuantitatif dilakukan dengan metode kimia, namun metode ini bersifat destruktif, mahal dan membutuhkan waktu sehingga tidak sesuai untuk pengukuran kandungan katekin dalam gambir secara *real time*. Tujuan penelitian adalah mengembangkan model kalibrasi untuk memprediksi kandungan katekin dalam gambir tepung dan bongkahan menggunakan spektroskopi *near infrared* (NIR). Model dikembangkan dengan metode *partial least square* (PLS) dan pra perlakuan *normalization between 0 and 1* (n01) dan *first derivative Savitzky-Golay 9 points* (dg1). Penentuan jumlah faktor PLS optimum berdasarkan pada nilai *consistency* dan *predicted residual error sum square of validation set* (V-Set PRESS). Evaluasi terhadap kedua model menunjukkan bahwa model yang dihasilkan dapat memprediksi kandungan katekin dalam gambir tepung dan bongkahan. Model mempunyai nilai koefisien korelasi yang tinggi ($>0,90$), nilai *standard error of calibration set* (SEC) dan *standard error of validation set* (SEP) yang rendah, dan perbedaan yang kecil antara SEC dengan SEP. Penelitian ini memperlihatkan bahwa spektroskopi NIR dapat memprediksi kandungan katekin dalam gambir secara akurat dan presisi.

Kata kunci: gambir, katekin, PLS, spektroskopi NIR

PENDAHULUAN

Gambir termasuk salah satu komoditas ekspor Indonesia, sekitar 80% perdagangan gambir dunia berasal dari Indonesia dan sekitar 90% dari produksi gambir nasional diperoleh dari propinsi Sumatera Barat. India dan Singapura merupakan negara pengimpor gambir terbesar dari Indonesia. Kebutuhan gambir per tahun untuk India adalah 6000 ton, sekitar 68% diimpor dari Indonesia. Sementara itu, volume impor gambir Singapura

pernah mencapai 92,1% dari produksi gambir Indonesia (Gumbira-Sa'id, 2009).

Kandungan katekin merupakan salah satu parameter mutu gambir yang terdapat dalam SNI 03-13391-2000 dan menjadi penentu utama dari mutu gambir. Hal ini disebabkan karena katekin mempunyai nilai ekonomi yang tinggi yaitu memiliki potensi sebagai bahan baku pada berbagai industri. Kegunaan gambir secara tradisional adalah sebagai pelengkap makan sirih dan obat-obatan, sedangkan secara modern gambir digunakan sebagai

*Penulis untuk korespondensi

bahan baku pada industri farmasi dan makanan (Dhalimi, 2006). Disamping itu, gambir juga banyak dimanfaatkan oleh industri pengguna lainnya seperti industri batik, cat, penyamak kulit, bio pestisida, hormon pertumbuhan, pigmen dan sebagai bahan campuran pelengkap makanan (Ermianti, 2004).

Katekin merupakan senyawa utama di dalam gambir (Taniguchi *et al.*, 2007; Apea-Bah *et al.*, 2009; Anggraini *et al.*, 2011). Kandungan katekin dalam gambir dapat berkurang jika pada saat proses pengolahan gambir terdapat bahan campuran lain seperti tepung, pupuk SP36 dan tanah (Gumbira-Sa'id, 2010) yang mengakibatkan terjadinya penurunan mutu gambir. Oleh karena itu, proses penentuan kandungan katekin dalam gambir perlu dilakukan agar dapat memenuhi keinginan konsumen. Importir gambir dari Jerman menghendaki kandungan katekin 40%-60% dan perusahaan farmasi Ciba Geigy minimal 60,5% (Towaha dan Ferry, 2010).

Pada perdagangan gambir secara tradisional, tingkat pengotor tersebut ditentukan dengan pensuspensian gambir didalam air panas. Jika terdapat banyak endapan maka kandungan katekin dalam gambir tersebut rendah karena katekin merupakan bahan yang sangat larut di dalam air panas. Penggunaan metode ini bersifat kualitatif dan subjektif sehingga hasil pengukuran yang diperoleh tidak akurat. Metode analisis lainnya yang dapat menentukan kandungan katekin gambir secara kuantitatif adalah metode kimia seperti ultraviolet spektrofotometrik dan *high performance liquid chromatography* (HPLC). Namun metode ini kurang efisien dari segi waktu maupun biaya.

Teknologi spektroskopi *near infrared* (NIR) merupakan salah satu teknologi yang dapat menggantikan metode konvensional dan telah sukses diaplikasikan pada produk pertanian, farmasi, petrokimia dan lingkungan. Beberapa keuntungan teknologi NIR adalah dapat memprediksi parameter fisik dan kimia dari sebuah spektrum tunggal dan memberikan spektra dengan cepat (Marengo *et al.*, 2004), dapat menganalisis contoh dalam beberapa detik dan tidak membutuhkan persiapan contoh (Guggenbitchler *et al.*, 2006; Pissard *et al.*, 2012; Saleh, 2012), tidak membutuhkan bahan kimia untuk analisis contoh sehingga tidak ada limbah kimia yang dihasilkan (Yan *et al.*, 2009; Pissard *et al.*, 2012).

Spektra NIR tidaklah mudah diinterpretasikan karena karakteristik spektra dari senyawa yang berbeda adalah unik, memperlihatkan spektra yang lebar dan *overlapping* (Curran, 1989) namun kaya akan informasi kimia. Oleh karena itu diperlukan metode kalibrasi multivariat seperti *Partial Least Square* (PLS) agar dapat mengekstrak informasi kimia yang tersembunyi dalam data spektra. Penelitian ini bertujuan untuk mengembangkan model kalibrasi untuk memprediksi kandungan

katekin gambir dalam bentuk tepung dan bongkahan dengan spektroskopi NIR.

BAHAN DAN METODE

Persiapan Sampel

Sampel yang digunakan adalah gambir asalan yang diperoleh dari Desa Siguntur, Kecamatan Koto XI Tarusan, Kabupaten Pesisir Selatan, Sumatera Barat. Sampel dipersiapkan dalam dua jenis bentuk yaitu bentuk tepung dan bongkahan. Sampel dalam bentuk tepung dipersiapkan dengan mengecilkan ukuran gambir bongkahan menggunakan mortar dan selanjutnya diayak dengan ukuran ayakan nomor 30 (600 μm) (ASTM *standart test sieve*) (Feng *et al.*, 2008) sehingga dihasilkan sampel gambir tepung. Sampel gambir bongkahan terlebih dahulu diratakan permukaannya sebelum pengukuran spektra dilakukan. Jumlah sampel yang digunakan untuk kedua bentuk gambir asalan tersebut masing-masingnya adalah 162 buah. Total sampel dibagi secara acak menjadi dua bagian yaitu data untuk set kalibrasi dan set validasi. Jumlah data set kalibrasi sebanyak 2/3 dari total sampel yaitu 108 sampel, sedangkan jumlah data set validasi sebanyak 1/3 dari total sampel yaitu 54 sampel.

Analisis Kimia

Analisis kimia dilakukan untuk mendapatkan data kandungan katekin gambir yang selanjutnya digunakan sebagai data referensi dalam membangun model kalibrasi NIR. Analisis statistika yang digunakan adalah rata-rata, kisaran dan standar deviasi. Uji homogenitas (uji F) dengan tingkat signifikansi 0,05 dilakukan untuk membandingkan penyebaran data dalam set kalibrasi dan set validasi. Pengujian dilakukan dengan membandingkan varian antara kedua set data tersebut. Jika $F_{\text{hitung}} < F_{\text{tabel}}$ maka set data kalibrasi mempunyai varian yang sama (homogen) dengan set data validasi.

Metode pengukuran kandungan katekin dalam gambir berdasarkan pada SNI 01-3391-2000 (Muchtar *et al.*, 2008). Katekin merupakan komponen utama dalam gambir yang larut dengan sempurna dalam etil asetat. Penyerapan gambir dalam etil asetat pada panjang gelombang 279 nm adalah sebanding dengan kandungan katekin dalam gambir. Pengukuran dilakukan dengan membandingkan penyerapan larutan contoh gambir dengan larutan katekin standar menggunakan spektrofotometer U-2010 merk Hitachi.

Pengukuran Spektra Gambir dan Analisis Kemometrik

Pengukuran spektra gambir tepung dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer Buchi NIRFlex N-500 *solids* dan gambir bongkahan menggunakan spektrofotometer Buchi NIRFlex N-500 *Fiber optics solids*. Pengukuran dilakukan tiga

kali pada posisi yang berbeda untuk setiap contoh. Untuk mengoperasikan spektrofotometer Buchi NIRFlex N-500 dan mengumpulkan data spektra digunakan *software* NIRWare 1.2 (Büchi Labortechnik AG, Flawil, Switzerland) pada suhu ruangan 25°C.

Analisis kemometrik dilakukan dengan menggunakan *software* NIRCal 5.2 (Büchi Labortechnik AG, Flawil, Switzerland) dengan menggunakan algoritma *Partial Least Square* (PLS). Disamping menggunakan spektra asli (*original*), spektra NIR juga diolah dengan menggunakan pengolahan awal (*pre-treatment*) kombinasi yaitu antara *normalization between 0 and 1* (n01) dengan *first derivative Savitzky-Golay 9 points* (dg1). Pemilihan jumlah faktor PLS yang optimum berdasarkan pada nilai *consistency* dan nilai *Predicted Residual Error Sum Square* (PRESS) pada set validasi (V-set-PRESS). Jumlah faktor yang digunakan adalah 1 sampai 15 faktor. Jumlah faktor sebanyak 15 sudah merupakan jumlah faktor yang terlalu tinggi untuk membangun sebuah model kalibrasi (NIRCal 5.2 Manual, 2007).

Parameter statistika yang digunakan untuk mengevaluasi model yang dihasilkan adalah bias, *standard error of calibration set* (SEC), *standard error of validation set* (SEP), koefisien korelasi (*r*), dan koefisien keragaman (CV). Bias, SEC, SEP, *r*, dan CV dihitung dengan persamaan (1), (2), (3), (4), (5), (6), dan (7) berikut:

$$\text{Bias (\% b/b)} = \frac{1}{N} \sum (x_n - y_n) \quad (1)$$

$$\text{SEC (\% b/b)} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum (x_n - y_n)^2} \quad (2)$$

$$\text{SEP (\% b/b)} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum (x_n - y_n - \text{Bias})^2} \quad (3)$$

$$r = \frac{\sum (x_n - \bar{x}_n)(y_n - \bar{y}_n)}{\sqrt{\sum (x_n - \bar{x}_n)^2 \sum (y_n - \bar{y}_n)^2}} \quad (4)$$

$$\text{CV (\%)} = \frac{\text{SEP}}{\bar{x}} \times 100 \quad (5)$$

$$\text{PRESS (\% b/b)} = \sum (x_n - y_n)^2 \quad (6)$$

$$\text{Consistency (\%)} = \frac{\text{SEC}}{\text{SEP}} \times 100 \quad (7)$$

dimana N adalah jumlah sampel; x_n adalah nilai katekin referensi; y_n adalah nilai katekin prediksi NIR.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Data Katekin Gambir

Tabel 1 memperlihatkan nilai referensi kandungan katekin dalam gambir tepung dan bongkahan pada set kalibrasi dan set validasi. Pada kedua bentuk gambir tersebut, kisaran nilai kandungan katekin di dalam set validasi berada dalam kisaran nilai set kalibrasi (Yan *et al.*, 2009; Elfadl *et al.*, 2010). Hasil ini sesuai untuk model kalibrasi NIR karena untuk membangun sebuah diperlukan set data yang mencakup rentang konsentrasi.

Hasil penelitian ini juga memperlihatkan bahwa nilai standar deviasi yang diperoleh relatif tinggi terutama pada gambir bongkahan. Hal ini menunjukkan bahwa sumber data yang digunakan sangat beragam sehingga sesuai untuk membangun model kalibrasi NIR. Standar deviasi merupakan akar kuadrat dari varian yaitu suatu ukuran keberagaman data. Makin besar nilai varian maka makin beragam data dan semakin kecil varian maka semakin homogen data.

Nilai varian antara set kalibrasi dan set validasi untuk gambir tepung maupun gambir bongkahan memperlihatkan perbedaan yang tidak signifikan yang ditunjukkan dengan nilai F hitung < F tabel (1,12 < 1,50 untuk gambir tepung) dan (1,02 < 1,50 untuk gambir bongkahan). Berdasarkan hal ini, maka keragaman data pada set kalibrasi dan set validasi adalah sama sehingga data didalam set validasi dapat digunakan untuk membuktikan dan menilai data dalam set kalibrasi. Model kalibrasi hanya akan valid dalam memprediksi konsentrasi jika pengujiannya dilakukan pada contoh yang mirip.

Tabel 1. Nilai kandungan katekin gambir (% b/b) yang diukur dengan metode referensi

	Sampel	N	Min	Maks	Rata-rata	SD	S	Fh	Ft
Gambir tepung	Set kalibrasi	108	48,81	77,02	61,56	6,12	37,43	1,12	1,50
	Set validasi	54	50,01	75,95	61,47	5,78	33,45		
Gambir bongkahan	Set kalibrasi	108	40,71	84,79	65,65	11,88	141,0	1,02	1,50
	Set validasi	54	41,54	83,91	67,21	11,76	138,2		

Keterangan: N = jumlah contoh; Min = minimum; Maks = maksimum; SD = standar deviasi; S = varian; Fh = F hitung; Ft = F tabel.

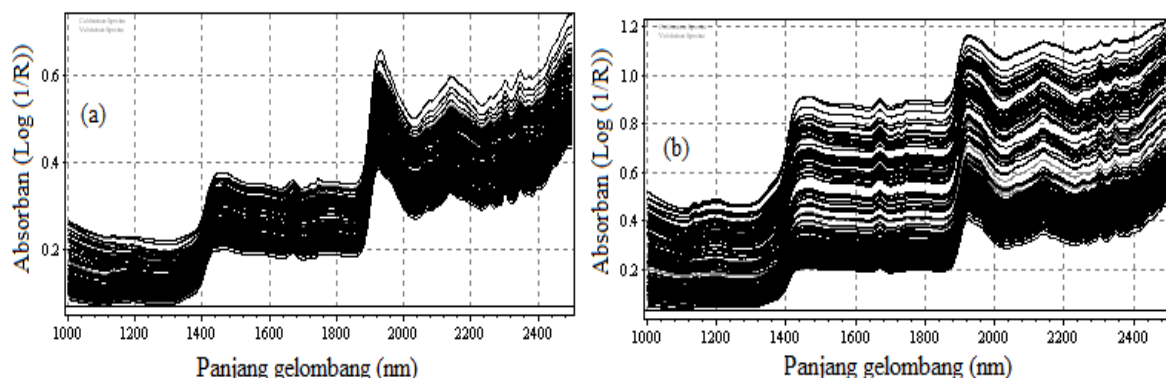
Evaluasi Spektra Gambir

Gambar 1a dan Gambar 1b memperlihatkan spektra *original* Log (1/R) untuk gambir tepung dan bongkahan. Pada kedua spektra *original* NIR tersebut terlihat adanya perbedaan nilai absorban. Spektra NIR dari bahan padat yang dihasilkan dengan pengukuran *diffuse* reflektan akan diikuti oleh efek sebaran cahaya akibat perbedaan ukuran partikel bahan (Chen *et al.*, 2013).

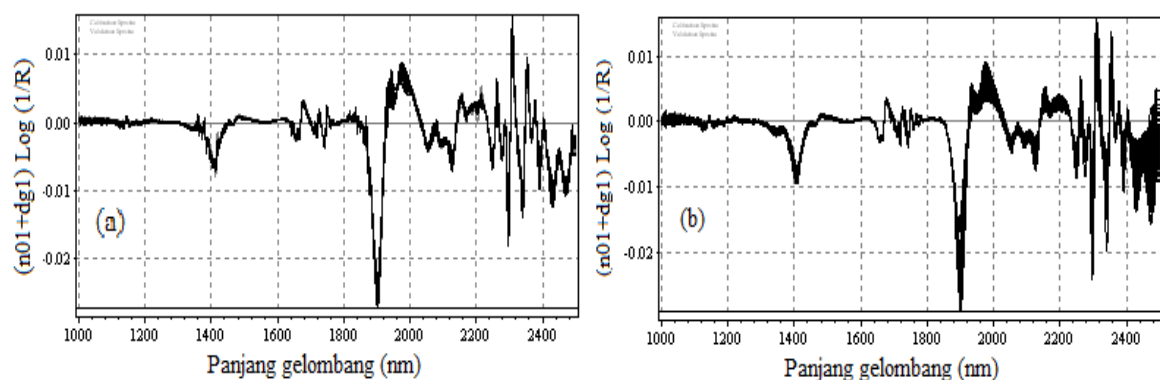
Perbedaan ukuran partikel bahan merupakan sumber utama dari variasi spektra (Dhanoa *et al.*, 1994) yang mempunyai efek *additive* dan *multiplicative* (Hruschka, 1990). Efek *additive* menyebabkan perpindahan spektrum secara vertikal, sedangkan *multiplicative* menyebabkan perubahan kemiringan (*slope*) spektrum. Disamping terdapatnya persoalan variasi spektra, juga terdapat persoalan spektra yang tumpang tindih (*overlapping*). Oleh karena itu, untuk mendapatkan informasi yang sebanyak mungkin dari spektra NIR maka dibutuhkan teknik transformasi yang dapat mengatasi persoalan variasi spektra dan spektra yang tumpang tindih yaitu dengan melakukan *pre-treatment* sebelum pemodelan. Gambar 2 memperlihatkan spektra NIR untuk gambir tepung dan bongkahan setelah dilakukan *pre-treatment* $n01+dg1$. *Pre-treatment* normalisasi dapat digunakan untuk mengeliminasi efek *multiplicative*

spektra (Swierenga *et al.*, 1999). Derivatif dapat digunakan untuk memisahkan puncak spektra yang tumpang tindih dan membuang efek variasi spektra (Hruschka, 1990). Namun penggunaan derivatif dapat meningkatkan rasio sinyal terhadap *noise* (Cen dan He, 2007). Untuk itu, diperlukan *smoothing* terhadap data spektra sebelum penanganan dan algoritma yang sering digunakan adalah Savitzky-Golay. Penggunaan *first derivative Savitzky-Golay 9 points* (dg1) akan memperjelas puncak dan lembah spektra NIR (Cen dan He, 2007) bahkan dapat mendeteksi efek *additive* yang sangat kecil pada spektra NIR (Hruschka, 1990).

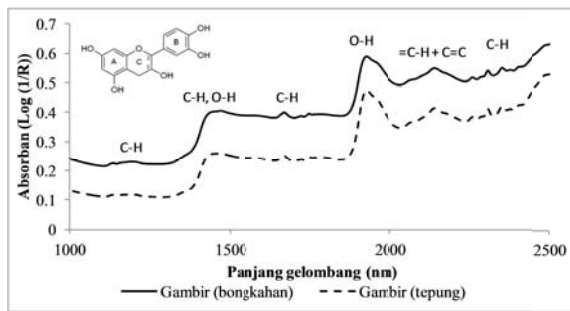
Gambar 3 memperlihatkan rata-rata spektrum absorpsi NIR untuk gambir tepung dan bongkahan pada panjang gelombang 1000–2500 nm. Kedua spektrum NIR terlihat mirip dengan puncak penyerapan tertinggi terjadi pada panjang gelombang 1926 nm. Puncak-puncak penyerapan pada spektrum NIR gambir terdapat pada panjang gelombang 1140 nm (dekat dengan 1143 nm). Hal ini terjadi karena regangan C–H *overtone* kedua dari struktur aromatik; pada 1432 nm (dekat dengan 1440 nm) terjadi karena regangan O–H *overtone* pertama dari struktur sukrosa dan pati atau terjadi karena regangan C–H dan deformasi C–H dari struktur CH; pada 1669 nm (dekat dengan 1685 nm).



Gambar 1. Spektra *original* NIR: (a) gambir tepung, (b) gambir bongkahan



Gambar 2. Spektra NIR dengan *pre-treatment* $n01+dg1$: (a) gambir tepung, (b) gambir bongkahan



Gambar 3. Spektrum penyerapan gambir tepung dan bongkahan pada kurva absorpsi NIR

Hal ini terjadi karena regangan C-H *overtone* pertama dari struktur aromatik; pada 1750 nm (dekat dengan 1765 nm) terjadi karena regangan C-H *overtone* pertama dari struktur CH₂; pada 1926 nm (dekat dengan 1940 nm) terjadi karena regangan O-H dan deformasi O-H dari struktur H₂O; pada 2135 nm (dekat dengan 2140 nm) terjadi karena regangan =C-H dan regangan C=C dari struktur HC=CH; pada 2254 nm (dekat dengan 2252 nm) terjadi karena regangan O-H dan deformasi O-H dari struktur pati; pada 2313 nm (dekat dengan 2310 nm) terjadi karena regangan C-H dan deformasi C-H dari struktur CH₂; pada 2345 nm (dekat dengan 2347 nm) terjadi karena regangan CH₂ sym dan deformasi =CH₂ dari struktur HC=CHCH₂; dan pada 2395 nm (dekat dengan 2380 nm) terjadi karena deformasi O-H *overtone* kedua dari struktur ROH (Osborne *et al.*, 1993).

Secara umum terlihat puncak-puncak penyerapan terjadi karena getaran regangan atau deformasi dari kelompok-kelompok hidrik seperti C-H dan O-H dan menunjukkan ikatan kimia yang melibatkan kerangka karbon, oksigen dan hidrogen yang merupakan komponen penyusun struktur molekul katekin. Chen *et al.* (2009) melaporkan bahwa puncak-puncak intensif dari spektra *original* teh hijau disebabkan karena getaran regangan atau deformasi dari kelompok-kelompok hidrik dan struktur molekul katekin mengandung banyak kelompok-kelompok hidrik. Oleh karena itu, selang daerah dari 1140–2395 nm memberikan kontribusi yang penting dalam membangun model. Namun demikian, puncak-puncak penyerapan tersebut belum dapat menjelaskan kandungan katekin gambir secara langsung.

Perbedaan ukuran partikel bahan menyebabkan spektrum gambir bongkahan lebih

tinggi dari gambir tepung pada kurva absorpsi NIR. Sampel gambir tepung mempunyai ukuran partikel yang lebih seragam dan lebih kecil dibandingkan dengan sampel gambir bongkahan. Ukuran dan bentuk partikel, rongga antara partikel dan susunan partikel mempengaruhi panjang transmisi cahaya yang melewati sampel dan mempengaruhi reflektansi (Chang *et al.*, 2001). Hasil ini konsisten dengan yang diperoleh oleh Hruschka (1990) yang melaporkan bahwa spektrum gandum dengan ukuran partikel 320 µm lebih tinggi dari ukuran partikel 240 µm dan spektrum gandum dengan ukuran partikel 240 µm lebih tinggi dari ukuran partikel 170 µm pada kurva absorpsi NIR. O'Neil *et al.* (2003) juga memperlihatkan bahwa ukuran partikel pada spektra absorpsi dari tepung selulosa *microcrystalline* (dari bawah sampai keatas) berturut-turut adalah 14,96; 53,34; 86,67; 99,03; 119,91 dan 171,96 mm. Salah satu faktor penyebabnya adalah karakteristik fisik bahan. Partikel yang besar lebih banyak menyerap radiasi dibandingkan dengan partikel yang kecil karena arah radiasi pada partikel yang kecil lebih banyak berubah dibandingkan dengan partikel yang besar (Hruschka, 1990). Hal ini menunjukkan bahwa selain karakteristik kimia bahan, spektra NIR juga dipengaruhi oleh karakteristik fisik bahan (Blanco dan Villarroya, 2002; Chang *et al.*, 2001).

Pengaruh Faktor PLS Terhadap Akurasi Model Kalibrasi NIR

Salah satu tahap yang penting dalam membangun model kalibrasi dengan algoritma PLS adalah pemilihan jumlah faktor PLS dan metode *pre-treatment*. Tabel 2 memperlihatkan jumlah faktor PLS yang dibutuhkan dalam mencapai nilai prediksi *error* terkecil untuk kedua bentuk gambir. Hasil analisis menunjukkan bahwa kedua bentuk gambir membutuhkan jumlah faktor PLS yang sama dalam mencapai nilai prediksi *error* terkecil ketika digunakan *pre-treatment* n01+dg1. Hal ini terjadi disamping karena bentuk spektra keduanya yang mirip (Gambar 1) juga karena *pre-treatment* n01+dg1 dapat mengatasi persoalan variasi spektra dan spektra yang tumpang tindih. Dengan demikian, kedua spektra NIR tersebut mengandung informasi spektra yang sama sehingga jumlah variabel prediktor yang menjadi faktor PLS adalah sama. Hal ini menunjukkan bahwa jumlah faktor PLS dan metode *pre-treatment* dapat memberikan informasi yang banyak dari spektra NIR (Chen *et al.*, 2013).

Tabel 2. Faktor PLS dan prediksi *error* untuk gambir tepung dan bongkahan

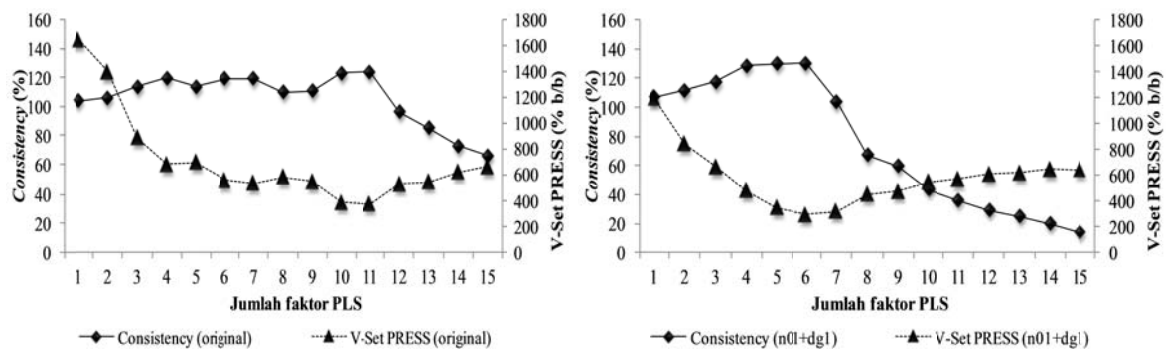
Sampel	<i>Pre-treatment</i>	Faktor PLS	Prediksi <i>error</i> (%)
Gambir-Tepung	<i>original</i>	11	2,63
	n01+dg1	6	2,35
Gambir-Bongkahan	<i>original</i>	15	4,14
	n01+dg1	6	3,27

Model *original* membutuhkan jumlah faktor PLS yang lebih banyak dibandingkan dengan model *pre-treatment* n01+dg1 karena jumlah faktor yang sedikit belum bisa menjelaskan spektra NIR yang masih mengandung persoalan variasi spektra dan spektra yang tumpang tindih.

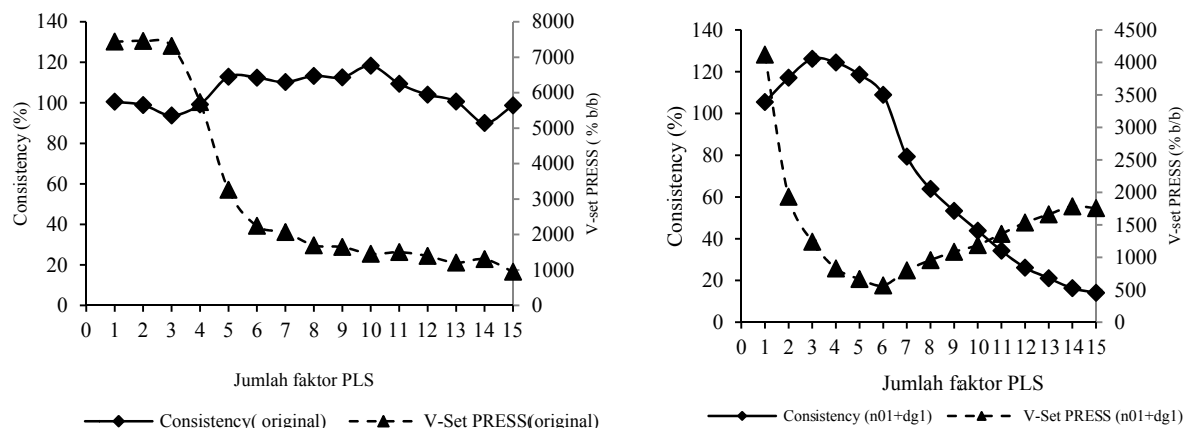
Pemilihan jumlah faktor PLS yang terlalu banyak akan menghasilkan solusi yang *overfitting* dan jika terlalu sedikit menghasilkan solusi yang *underfitting*. Oleh karena itu pemilihan jumlah faktor PLS yang optimum adalah penting untuk membangun model kalibrasi yang baik. Gambar 4 dan Gambar 5 memperlihatkan hubungan antara jumlah faktor PLS terhadap nilai *consistency* dan nilai V-set PRESS pada model *original* dan *pre-treatment* n01+dg1 untuk kedua bentuk gambir. Model *original* memperlihatkan pola nilai *consistency* yang sama dengan model *pre-treatment* n01+dg1 untuk kedua bentuk gambir, yaitu nilai *consistency* akan terus meningkat dengan bertambahnya jumlah faktor PLS dan akan menurun setelah mencapai nilai maksimum. Sementara itu, nilai V-set PRESS antara model *original* dengan *pre-treatment* n01+dg1 memperlihatkan pola yang semakin menurun dengan bertambahnya jumlah faktor PLS dan meningkat kembali setelah mencapai nilai V-set PRESS terkecil. Nilai *consistency*

digunakan untuk memastikan bahwa jumlah faktor PLS yang dipilih untuk mengembangkan model kalibrasi terbaik adalah optimal (Elfadl *et al.*, 2010). Nilai *consistency* yang optimal adalah 100%, namun antara 80-110% masih dapat diterima (NIRCal 5.2 Manual, 2007).

Pada Gambar 4b terlihat bahwa dengan enam faktor PLS, nilai *consistency* pada gambir tepung dengan model *pre-treatment* n01+dg1 tidak berada pada kisaran 80-110% walaupun sudah memperoleh nilai V-set PRESS yang minimum. Hal ini memperlihatkan bahwa faktor PLS yang dipilih tersebut belumlah optimal. Ketika jumlah faktor PLS ditingkatkan menjadi 7 maka nilai *consistency* yang diperoleh telah memenuhi kisaran 80-110%. Demikian pula halnya dengan 11 faktor PLS yang digunakan pada model *original* gambir tepung (Gambar 4a), belum menjadi faktor PLS yang optimal. Namun ketika jumlah faktor PLS ditingkatkan menjadi 12, maka nilai *consistency*-nya telah berada pada kisaran 80-110%. Sementara itu, jumlah faktor PLS yang diperoleh untuk gambir bongkahan baik pada model *original* atau *pre-treatment* n01+dg1 (Gambar 5) sudah memperlihatkan jumlah faktor PLS yang optimal.



Gambar 4. Pengaruh jumlah faktor PLS terhadap *consistency* dan V-Set PRESS untuk gambir tepung: (a) *original* dan (b) *pre-treatment* n01+dg1



Gambar 5. Pengaruh jumlah faktor PLS terhadap *consistency* dan V-Set PRESS untuk gambir bongkahan: (a) *original* dan (b) *pre-treatment* n01+dg1

Pada Tabel 3 dapat dilihat jumlah faktor PLS optimum dengan nilai *consistency* untuk kedua bentuk gambir. Jumlah faktor PLS optimum yang diperoleh oleh model *original* untuk kedua bentuk gambir menunjukkan jumlah yang lebih besar dibandingkan ketika diaplikasikan *pre-treatment* n01+dg1. Hal ini disebabkan karena spektra *original* masih mengandung *noise* yang dianggap sebagai variabel dan dilibatkan dalam proses penentuan faktor. Akibatnya, jumlah faktor yang sedikit belum bisa menjelaskan spektra NIR. Sementara itu, *pre-treatment* n01+dg1 dapat mengatasi persoalan spektra NIR yang saling tumpang tindih dan mereduksi pengaruh komponen-komponen lain selain komponen yang dianalisis serta memunculkan komponen yang diinginkan. Hal ini menyebabkan sedikitnya jumlah faktor PLS yang dihasilkan ketika menggunakan *pre-treatment* n01+dg1.

Prediksi Kandungan Katekin Gambir Tepung Dan Bongkahan

Hasil prediksi PLS untuk kandungan katekin gambir ditampilkan pada Gambar 6 dan 7. Berdasarkan nilai R^2 , maka model kalibrasi dengan *pre-treatment* n01+dg1 dapat memprediksi kandungan katekin di dalam gambir tepung dengan baik (R^2 antara 0,82-0,90) dan gambir bongkahan dengan sangat baik ($R^2 > 0,91$) (Mouazen *et al.*, 2005). Hasil ini menunjukkan bahwa nilai prediksi NIR untuk kandungan katekin dalam gambir tepung dan gambir bongkahan ditentukan oleh nilai

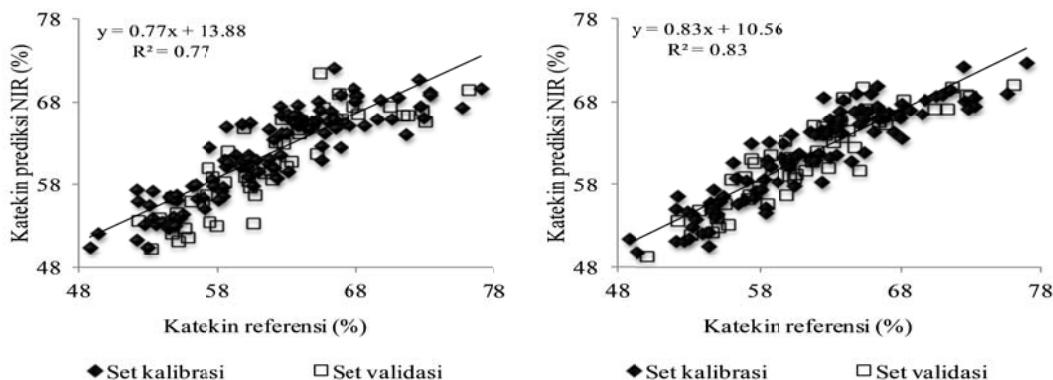
referensi berturut-turut sebesar 83% dan 91% sedangkan sisanya ditentukan oleh faktor lain.

Tabel 4 memperlihatkan statistika NIR dari model kalibrasi. Bias merupakan indikator yang digunakan untuk mengevaluasi akurasi model kalibrasi NIR, yang menunjukkan perbedaan antara nilai prediksi NIR dengan nilai referensi. Model kalibrasi dengan *pre-treatment* n01+dg1 memperlihatkan tingkat akurasi yang baik dalam memprediksi kandungan katekin dalam gambir tepung dan gambir bongkahan karena nilai bias yang diperoleh mendekati nilai nol. Idealnya nilai bias mendekati nilai nol (Williams dan Norris, 1990) yang mengindikasikan akurasi dari model tetap dipertahankan pada saat dilakukan pengujian model.

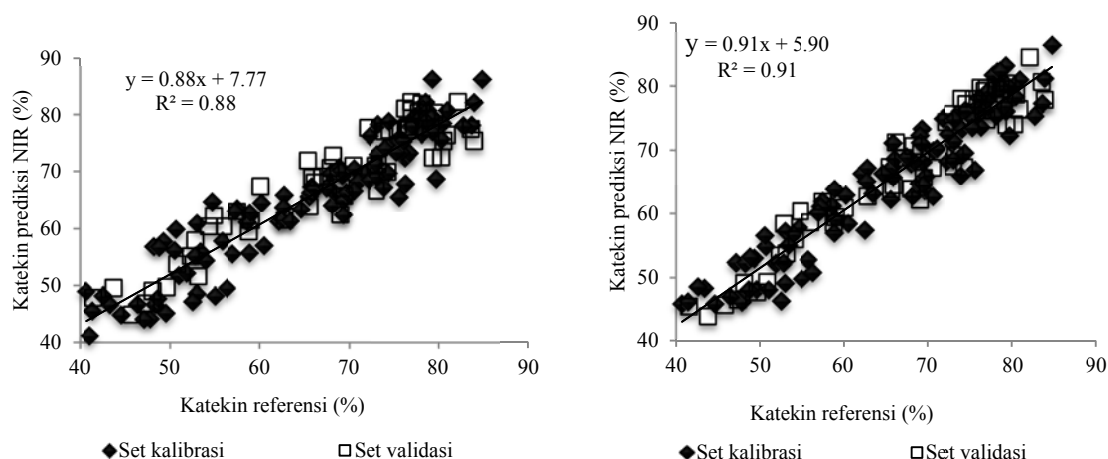
Model yang dihasilkan untuk kedua bentuk gambir ini memberikan perbedaan nilai SEC dan SEP yang kecil, yaitu 0,09% untuk gambir tepung dan 0,29% untuk gambir bongkahan. Perbedaan yang kecil antara SEC dengan SEP akan menghasilkan model kalibrasi yang baik, dan sebaliknya perbedaan yang besar mengindikasikan bahwa set kalibrasi tidak mewakili set validasi (Lammertyn *et al.*, 2000). Penelitian ini juga memperlihatkan bahwa, model untuk gambir tepung ataupun bongkahan tidak memperoleh nilai SEP yang lebih besar dua kali dari SEC sehingga *overfitting* tidak terjadi (Hruschka, 1990). Nilai SEC dan SEP yang dihasilkan oleh kedua model ini mengindikasikan bahwa kedua model tersebut mempunyai presisi yang tinggi.

Tabel 3. Faktor PLS dan *consistency* untuk gambir tepung dan bongkahan

Sampel	Pre-treatment	Berdasarkan prediksi <i>error</i> minimum		Kondisi optimum	
		Faktor PLS	Consistency (%)	Faktor PLS	Consistency (%)
Gambir-Tepung	<i>original</i>	11	36,02	12	96,67
	n01+dg1	6	130,25	7	103,83
Gambir-Bongkahan	<i>original</i>	15	98,70	15	98,70
	n01+dg1	6	108,98	6	108,96



Gambar 6. Hubungan kandungan katekin hasil pengukuran dengan prediksi NIR untuk gambir tepung: (a) *original*, 12 faktor PLS dan (b) *pre-treatment*, 7 faktor PLS



Gambar 7. Hubungan kandungan katekin hasil pengukuran dengan prediksi NIR untuk gambir bongkahan: (a) *original*, 15 faktor PLS dan (b) *pre-treatment*, 6 faktor PLS

Tabel 4. Statistika NIR pada set kalibrasi dan set validasi dengan metode PLS

Sampel	<i>Pre-treatment</i>	Faktor PLS	Set kalibrasi		Set validasi			
			SEC (%)	r	SEP (%)	r	CV (%)	Bias (%)
Gambir-Tepung	<i>original</i>	12	2,90	0,88	3,00	0,87	4,89	0,96
	<i>n01+dg1</i>	7	2,53	0,91	2,44	0,91	3,97	0,19
Gambir-Bongkahan	<i>original</i>	15	4,09	0,94	4,14	0,94	6,16	-0,86
	<i>n01+dg1</i>	6	3,56	0,95	3,27	0,96	4,86	0,10

Parameter lainnya yang juga digunakan untuk mengevaluasi model kalibrasi adalah nilai koefisien korelasi (r) dan koefisien keragaman (CV). Model dengan *pre-treatment* *n01+dg1* memperlihatkan korelasi yang baik antara kandungan katekin referensi dengan kandungan katekin prediksi NIR, yang ditunjukkan dengan nilai koefisien korelasi yang tinggi ($r > 0,90$) (Williams dan Norris, 1990). Nilai CV yang diperoleh oleh kedua model adalah $< 20\%$ yang menunjukkan bahwa model yang dihasilkan sesuai untuk memprediksi kandungan katekin gambir di dalam set data gambir baru. Cozzolino *et al.* (2008) menyatakan bahwa nilai CV yang lebih tinggi dari 5% dapat diperoleh dari penentuan reproduksibilitas parameter fungsional, namun nilai CV yang lebih kecil dari 20% masih dapat diterima untuk tujuan analisis. Secara umum terlihat bahwa model yang diperoleh untuk memprediksi kandungan katekin dalam gambir tepung dan gambir bongkahan merupakan model yang baik karena memperlihatkan nilai r yang tinggi, nilai SEC dan SEP rendah serta kecilnya perbedaan antara SEC dan SEP (Tabel 4). Sebaliknya, model *original* untuk gambir tepung dan bongkahan memperlihatkan parameter akurasi dan presisi model yang lebih rendah dibandingkan dengan model *pre-treatment* *n01+dg1*. Hal ini memperlihatkan bahwa penggunaan *pre-treatment* sebelum pemodelan dapat meningkatkan akurasi dan

presisi dari model kalibrasi (Schulz *et al.*, 1999; Udelhoven *et al.*, 2002; Ouyang *et al.*, 2012).

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

Penelitian ini memperlihatkan bahwa NIR spektroskopi dengan algoritma PLS dapat diaplikasikan untuk menentukan kandungan katekin dalam gambir tepung dan bongkahan. Metode *pre-treatment* dan jumlah faktor PLS yang digunakan mempengaruhi akurasi dan presisi dari model yang dibangun. Metode PLS dan *pre-treatment* *n01+dg1* dengan 7 faktor PLS menghasilkan model yang baik untuk memprediksi kandungan katekin gambir tepung, sedangkan *pre-treatment* *n01+dg1* dengan 6 faktor PLS menghasilkan model yang baik untuk memprediksi kandungan katekin gambir bongkahan. Hasil penelitian ini juga memperlihatkan bahwa gambir tepung mempunyai tingkat ketelitian yang lebih tinggi dibandingkan dengan gambir bongkahan.

Saran

Perlu kajian lanjut untuk pengembangan model pengukuran komponen lain dalam gambir dengan spektroskopi NIR seperti asam catechu tannat karena asam catechu tannat juga merupakan komponen yang banyak terdapat dalam gambir dan bernilai ekonomi.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih atas bantuan biaya penelitian melalui Hibah Penelitian Strategis, Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi, Menteri Pendidikan dan Kebudayaan, Republik Indonesia No. 42/I3.24.4/SPK-PUS/IPB/2012 (01 Maret 2012) dan 80/IT3.41.2/L1/SPK/2013 (02 Mei 2013).

DAFTAR PUSTAKA

- Anggraini T, Tai A, Yoshino T, Itani T. 2011. Antioxidative activity and catechin content of four kinds of *Uncaria gambir* extracts from West Sumatera, Indonesia. *Afr J Biochem Res.* 5:33-38.
- Apea-Bah FB, Hanafi M, Dewi RT, Fajriah S, Darmawan A, Artanti N, Lotulung P, Ngadyang P, Minarti B. 2009. Assessment of the DPPH and α -glucosidase inhibitory potential of gambier and qualitative identification of major bioactive compound. *J Med Plants.* 3:736-757.
- Blanco M dan Villarroya I. 2002. NIR Spectroscopy: a rapid-response analytical tool. *Trends Anal Chem.* 21: 240-250.
- Cen H dan He Y. 2007. Theory and application of near infrared reflectance spectroscopy in determination of food quality. *Trends Food Sci Technol.* 18:72-83.
- Chang CW, Laird DA, Mausbach MJ, Hurburgh CR. 2001. Near-infrared reflectance spectroscopy-principal components regression analyses of soil properties. *Soil Sci Soc Am J.* 65:480-490.
- Chen QS, Zhao JW, Caitep S, Guo ZM. 2009. Simultaneous analysis of main catechin content in green tea (*Camellia sinensis* (L.)) by Fourier transform near infrared reflectance (FT-NIR) spectroscopy. *Food Chem.* 113: 1272-1277.
- Chen H, Song Q, Tang G, Feng Q, Lin L. 2013. The combined optimization of Savitzky-Golay smoothing and multiplicative scatter correction for FT-NIR PLS models. *ISRN Spectro.* 2013 :1-9.
- Cozzolino D, Cynkar WU, Shah N, Damberg RG, Mercurio MD, Smith PA. 2008. Measurement of condensed tannins and dry matter in red grape homogenates using near infrared spectroscopy and partial least squares. *J Agric Food Chem.* 56: 7631-7636.
- Curran PJ. 1989. Remote sensing of foliar chemistry. *Remote Sens Environ.* 30: 271-278.
- Dhanao MS, Lister SJ, Sanderson R, Barnes RJ. 1994. The link between Multiplicative Scatter Correction (MSC) and Standard Normal Variate (SNV) transformations of NIR spectra. *J Near Infrared Spectrosc.* 2: 43-47.
- Elfadl E, Reinbrecht C, dan Claupein W. 2010. Development of near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) calibration model for estimation of oil content in a worldwide safflower germplasm collection. *Int J Plant Prod.* 4: 259-270.
- Dhalimi A. 2006. Permasalahan gambir (*Uncaria gambir* L.) di Sumatera Barat dan alternatif pemecahannya. *Perspektif* 1: 46 – 59.
- Ermianti. 2004. Budidaya, pengolahan hasil dan kelayakan usaha tani gambir (*Uncaria gambir* Roxb.) di Kabupaten 50 Kota. *Bul TRO.* 15: 50-63.
- Guggenbichler W, Huck CW, Kobler A, Popp M, Bonn GK. 2006. Near infrared spectroscopy, cluster and multivariate analysis – contributions to wine analysis. *J Food Agric Environ.* 4: 98 - 106.
- Gumbira-Sa'id E, Syamsu K, Herryandie A, Mardiyati E, Evalia NA. 2010. Kajian perbaikan mutu pada agroindustri skala mikro dan kecil gambir Indonesia. *J Ilmu Pert Indo.* 15: 130-136.
- Gumbira-Sa'id E. 2009. Review of agroindustrial strategic studies, researches and development in Indonesia: the case of oil palm, cacao and gambir. *J Tek Ind Pert.* 19 (1): 45-55.
- Hruschka WR. 1990. Data analysis: wavelength selection methods. Di dalam: Williams P dan Norris K (ed). *Near-infrared technology in the agricultural and food industries.* Ed ke-2. St. Paul, MN: American Association of Cereal Chemists Inc. p35-55.
- Lammertyn J, Peirs A, De Baerdemaeker J, Nicolai B. 2000. Light penetration properties of NIR radiation in fruit with respect to non-destructive quality assessment. *Postharvest Biol Technol.* 18:121-132.
- Marengo E, Bobba M, Robotti E, Lenti M. 2004. Hydroxyl and acid number prediction in polyester resins by near infrared spectroscopy and artificial neural networks. *Anal Chim Acta.* 511: 313-322.
- Mouazen AM, Saeys W, Xing J, De Baerdemaeker J, Ramon H. 2005. Near infrared spectroscopy for agricultural materials: an instrument comparison. *J Near Infrared Spectrosc.* 13: 87-97.
- Muchtar H, Yusmeiarti, Yeni G. 2008. The effect of type of absorbance in the isolation process of gambier catechin. *J Riset Ind.* 2:14-23.
- Nircal 5.2 Manual. 2007. Büchi Labortechnik AG, CH-Flawil. Switzerland.
- Osborne BG, Fearn T, dan Hindle PH. 1993. Practical NIR spectroscopy with

- applications in food and beverage analysis. Singapura. Longman. p13-35.
- O'Neil AJ, Jee RD, dan Moffat AC. 2003. Measurement of the percentage volume particle size distribution of powdered microcrystalline cellulose using reflectance near-infrared spectroscopy. *Analyst*. 128: 1326–1330.
- Ouyang Q, Chen Q, Zhao J, Lin H. 2012. Determination of amino acid nitrogen in soy sauce using near infrared spectroscopy combined with characteristic variables selection and extreme learning machine. *Food Bioprocess Technol*. DOI 10.1007/s11947-012-0936-0.
- Pissard A, Baeten V, Romnée, Jean-Michel, Dupont P, Mouteau A, Lateur M. 2012. Classical and NIR measurements of the quality and nutritional parameters of apples: a methodological study of intra-fruit variability. *Biotechnol Agron Soc Environ*. 16:294-306.
- Saleh B. 2012. Biochemical and genetic variation of some syrian wheat varieties using NIR, RAPD and AFLPs Techniques. *J Plant Biol Res* 1: 1-11.
- Schultz H, Engelhardt UH, Wegent A, Drews HH, Lapczynski S. 1999. Application of near-infrared reflectance spectroscopy to the simultaneous prediction of alkaloids and phenolic substances in green tea leaves. *J Agri Food Chem*. 475:5064-5067.
- Swierenga H, de Weijer AP, van Wijk RJ, Buydens LMC. 1999. Strategy for constructing robust multivariate calibration models. *Chemom Intell Lab Syst*. 49: 1-17.
- Taniguchi S, Kuroda K, Doi K, Inada K, Yoshikado N, Yoneda Y, Tanabe M, Shibata T, Yoshida T, Hatano T. 2007. Evaluation of gambir quality based on quantitative analysis of polyphenolic components. *Yakugaku Zasshi*. 127(8):1291-1300.
- Towaha J dan Ferry Y. 2010. *Catechin* pada gambir dan perannya dalam industri. *Majalah Semi Populer Tanaman Rempah dan Industri* 1:65.
- Udelhoven T, Emmerling C, dan Jarmer T. 2003. Quantitative analysis of soil chemical properties with diffuse reflectance spectrometry and partial least-square regression: A feasibility study. *Plant and Soil*. 251: 319–329.
- Williams P dan Norris K. 1990. Near-infrared technology in the agricultural and food industries. American Association of Cereal Chemical, Inc. St. Paul. USA: 143-167.
- Yan H, Chang WX, dan Wen DD. 2009. Rapid determination of moisture and protein contents in silver carp surimi by Fourier transform near-infrared (FT-NIR) Spectrometry. *Asian Fish Sci*. 22: 337-345.